

PIGMENTRUSS FUER SCHWARZLACKE

Publication number: DE2846405

Publication date: 1980-05-08

Inventor: EISENMENGER EDITH; ENGEL RICHARD DIPL CHEM DR; KUEHNER GERHARD DIPL CHEM DR; RECK REINHOLD DIPL ING DR ING; SCHAEFER HANS; VOLL MANFRED DIPL CHEM DR

Applicant: DEGUSSA

Classification:

- international: **C09D5/44; C09C1/00; C09C1/56; C09D5/44; C09C1/00; C09C1/44; (IPC1-7): C09C1/48**

- European: C09C1/56B

Application number: DE19782846405 19781025

Priority number(s): DE19782846405 19781025

Also published as:



US4366138 (A1)

JP55089361 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE2846405

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

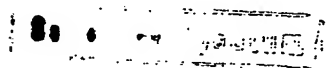
⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 09 C 1/48

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 46 405 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 46 405

⑫

Aktenzeichen:

P 28 46 405.3

⑬

Anmeldetag:

25. 10. 78

⑭

Offenlegungstag:

8. 5. 80

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

⑯

Bezeichnung:

Pigmentruß für Schwarzlacke

⑰

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
6000 Frankfurt

⑱

Erfinder:

Eisenmenger, Edith, 6050 Offenbach; Engel, Richard, Dipl.-Chem. Dr.,
5303 Waldorf; Kühner, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 6450 Hanau;
Reck, Reinhold, Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 6457 Maintal; Schaefer, Hans,
6464 Linsengericht; Voll, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 6450 Hanau

DE 28 46 405 A 1

1

5

10 Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler
Weissfrauenstrasse 9
6000 Frankfurt /Main

15

Pigmentruss für Schwarzlacke

20

P A T E N T A N S P R Ü C H E

25

1. Oxydativ nachbehandelter Gasruss aus dem MCC-Gebiet, gekennzeichnet durch Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 16 bis 18 nm und einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von mindestens 15%, welcher als sekundäre Kenndaten noch

30

eine spezifische Oberfläche
(BET) von

300 - 420 m² /g,

35

einen Ölbedarf (als Pulver-
russ) von

430 - 560 g/100 g

- 2 -

030019/0169

ORIGINAL INSPECTED

- 1
- einen Ölbedarf (als Perlruss)
von 370 - 450 g/100 g
- 5 einen pH-Wert von 2 - 5
einen Nigrometerindex von 68 - 72 und
einen Maximalgehalt an flüchtigen Bestandteilen
von 25% aufweist.
- 10 2. Russ nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
mittleren Primärteilchendurchmesser von 17 nm
und einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von
17%.
- 15 3. Verwendung des Russes nach Anspruch 1 oder 2
als Pigment in farbtiefen Schwarzlacken.

20

PAT/Dr.Kr.-Eh
23.Okt.1978

25

30

35

1

5

10 Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler
Weissfrauenstrasse 9
6000 Frankfurt /Main

15

Pigmentruss für Schwarzlacke

20

Die Erfindung betrifft einen oxydativ nachbehandelten
Gasruss aus dem MCC-Gebiet, der mit Vorteil als
Pigmentruss zur Einfärbung von farbtiefen Schwarz-
lacken eingesetzt werden kann.

25

Solche Lacke finden z.B. Verwendung in der Auto-
mobilindustrie, für optische Geräte, Solar-
kollektoren usw. Als Pigmente werden in diesen
30 Schwarzlacken vor allem Russe bevorzugt, da Russe
Einfärbungen mit dem höchsten Schwarzgrad erlauben
und im Vergleich zu organischen Pigmenten praktisch
eine unbegrenzte Beständigkeit gegen Licht und Wärme
aufweisen.

35

1

In solchen farbtiefen Lacksystemen, an die die höchsten Ansprüche bezüglich Schwarzgrad, Oberfläche und Glanz gestellt werden, finden üblicherweise Russe aus dem HCC-Gebiet (high colour channel black) bzw. HCF-Gebiet (high colour furnace-black) Verwendung, d.h. es werden Russe eingesetzt, die nach dem Channelverfahren bzw. dem Furnaceverfahren hergestellt werden.

5

10

Diese Verfahren sind im einzelnen in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, B.14, S. 636 ff beschrieben.

15

Beim Channelrussverfahren, das von Erdgas als Rohstoff ausgeht, wird Russ in einer Vielzahl kleiner Flämmchen erzeugt, die gegen gekühlte Eisenschienen (Channels) brennen, an denen sich der Russ dann niederschlägt.

20

Wichtig ist, dass Russ sich hier in einer Gasatmosphäre bildet, die Überschuss an Luftsauerstoff aufweist. Dadurch bilden sich an der Russoberfläche sauerstoffhaltige Gruppen mit saurem Charakter (pH-Wert: ca. 3). Wegen der Unwirtschaftlichkeit dieses Verfahrens, bei dem nur 3 - 6% des Kohlenstoffs in Form von Russ gewonnen werden, wird das Channelverfahren praktisch nicht mehr ausgeübt.

25

30

Im Prinzip ähnlich arbeitet das Gasrussverfahren. Hier wird anstelle von Erdgas ein mit Öldämpfen beladenes Traggas (Kokereigas, Stadtgas, Wasserstoff u.ä.) zu den Brennern geführt.

35

Die Flammen schlagen gegen gekühlte, rotierende Walzen, an denen der Russ sich abscheidet. Auch bei diesem Verfahren findet die Russbildung in einer Atmosphäre mit Sauerstoffüberschuss statt, weshalb die danach erhaltenen Russe in Wasser sauer reagieren.

1

Wegen der grossen Ähnlichkeit zu den nach dem Channelverfahren gewonnenen Russen werden nach dem Gasrussverfahren hergestellte Russe den Channel-

5

russen zugerechnet.

Da die Russausbeuten hier ca. 10 mal höher als beim Channelrussverfahren liegen, kann das Gasrussverfahren mit dem Furnacerussverfahren konkurrieren.

10

Das Furnacerussverfahren arbeitet in einem geschlossenen System:

In einem keramisch ausgekleideten Ofen wird aus Gas und Luft eine heisse Flamme erzeugt, in welche der Russrohstoff in Form von hocharomatischen Ölen eingedüst wird. Die Menge an Luftsauerstoff ist, bezogen auf die eingesetzten Gas- und Ölmengen, im Unterschuss.

15

Nach der Russbildung wird in den Reaktor Wasser eingedüst und das Gas-Russ-Gemisch auf ca. 900°C abgekühlt.

20

Die im Vergleich zu den vorgenannten Verfahren unterschiedliche Gasatmosphäre führt dazu, dass Furnacerusse weniger Oberflächenoxide aufweisen und neutrale bis schwach alkalische Reaktionen (pH-Wert: 7 - 10) zeigen.

25

Da die Oberflächengruppen der Russe in Wechselwirkung mit den Molekülen der Bindemittel treten, ist die Oberflächenchemie von grosser Bedeutung für die Verteilbarkeit (Dispergierbarkeit) eines Russes in einem Lackbindemittel und damit u.a. auch entscheidend für die coloristischen Daten eines Lackes.

30

35

1

Russe mit sauren Oberflächengruppierungen sind für den überwiegenden Teil der Lackbindemittel besonders geeignet.

5

Man kann saure Oberflächenoxide auf den Furnacerussen erzeugen, bezw. bei den Channelrusstypen vermehren, wenn man diese Russe einer oxidativen Nachbehandlung unterwirft. Eine Oxydation kann man z.B. mit NO_2 - Luftgemischen im Fließbett ausführen oder auch mit Salpetersäure in Flüssigphase.

10

Das Ausmass der Oxydation eines Russes kann man nachträglich durch die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile ermitteln:

15

Ein Russ wird nach DIN 53 552 in einem Platintiegel mit gut schliessendem Deckel, der ein 2mm-Loch besitzt (Tiegel nach DIN 51 720), 7 Minuten bei 950°C in einem Muffelofen geglüht.

20

Der Gewichtsverlust beim Glühen wird in Prozenten der Einwaage angegeben und stellt die "flüchtigen Bestandteile" dar, die als Mass für die Menge an Oberflächenoxiden gelten.

25

Im allgemeinen werden die Russe nach der Grösse ihrer Primärteilchen klassifiziert. Diese Teilchengrösse kann mit dem Elektronenmikroskop bestimmt werden.

30

Dabei werden anhand von mehreren elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Russprobe mit Hilfe des halbautomatischen Teilchengrössen-Analysators TGZ 3 nach Endter und Gebauer (Carl Zeiss, Oberkochen) die Durchmesser einer grossen Zahl von Partikeln bestimmt und das arithmetische Mittel errechnet.

35

1

Die Methode wurde entwickelt von F. Endter und
H. Gebauer, Degussa, Optik 13, 97 - 101 (1966).
Neuere Messungen, bei denen der Objektraum des
Elektronenmikroskopes gekühlt wird, führen zu
deutlich niedrigeren Werten der Teilchengrösse.

5

Die hier angegebenen Teilchendurchmesser beruhen
auf Messungen ohne Objektraumkühlung, um zu den
bisher veröffentlichten Angaben vergleichbar zu sein.

10

Einklassifizierung der Russen:

Channelrusse Gasrusse	Furnacerusse	Primärteilchendurch- messer nm
HCC	HCF	< 15
MCC	MCF	15 - 20
RCC	RCF	> 20

15

20

HC = high colour

MC = medium colour

RC = regular colour

C: Channelrusse

F: Furnacerusse

25

30

Die Primärteilchengrösse ist deshalb von grosser
Bedeutung, da sie für eine ganze Reihe von analyti-
schen und anwendungstechnischen Daten, nicht zuletzt
auch für die Wirtschaftlichkeit eines Russes verant-
wortlich ist; zur näheren Charakterisierung eines
Russes sind verschiedene Untersuchungsverfahren
üblich:

35

1

Im Hinblick auf den Einsatz eines Russes in Schwarzlacken ist die Bestimmung der Farbtiefe des Russes wichtig.

5

Vergleicht man Russe verschiedener Teilchengrösse miteinander, so zeigt sich, dass grobteiligere Russtypen mehr nach grau tendieren, d.h. weniger farbtief sind als feinteilige Russe, mit denen man die grössten Farbtiefen erreicht.

10

Eine Messmethode, die Bestimmung des Nigrometer-indexes, ist nachfolgend beschrieben:

15

0,1 g Russ werden sorgfältig mit Leinölfirnis (RAL 848 B) mit einem elastischen Stahlspatel auf einer Glasplatte angerieben, bis sich eine homogene, "stehende" Paste gebildet hat; dabei wird das Öl langsam aus einer 2-ml-Bürette zugegeben. (Näheres siehe unter Ölbedarf).

20

Verdichtete Russe sind vor der Ölzugabe trocken mit dem Spatel zu zerkleinern.

25

Die Paste wird auf einen Objektträger dick aufgestrichen und die Lichtremission der Paste mit einem Nigrometer durch das Glas hindurch gemessen. Die Angabe erfolgt als Nigrometer-Index, wobei kleine Zahlen eine hohe und grosse Zahlen eine geringe Farbtiefe angeben.

30

Sehr gut lässt sich die Farbtiefe auch durch visuellen Vergleich der Paste mit Standardpasten bekannten Nigrometer-Indexes ermitteln. Dazu werden Probe und Vergleichspasten nebeneinander auf einen Objektträger dick aufgestrichen und die Farbtiefe durch das Glas hindurch im sehr hellen Licht (Leitzlampe) beurteilt.

35

1

Besonders gute Ergebnisse bringt dieses Verfahren, wenn die Probepaste zwischen die Pasten eines helleren und eines dunkleren Standardrusses aufgestrichen wird. Zum Erzielen reproduzierbarer Ergebnisse ist Voraussetzung, dass immer klare und saubere Gläser benutzt werden.

5

10

Der Zusammenhang zwischen Teilchengrösse und Nigrometer-Index erhellt aus folgender Aufstellung:

Tabelle 1

15

Russtype (Klasse)	Teilchengrösse (Durchmesser in nm)	Farbtiefe (Nigrometer-Index)
----------------------	---------------------------------------	---------------------------------

20

HCC	13	63
HCC	15	68
MCC	17	71
MCC	20	76
RCC	25	80

25

30

Eine weitere wichtige Grösse zur Charakterisierung von Russen ist die spezifische Oberfläche. Sie steht in Beziehung zu der Teilchengrösse. Bei Russen, die eine narben- und porenfreie Oberfläche aufweisen, liegt die spezifische Oberfläche um so höher je feinteiliger ein Russ ist. Die spezifische Oberfläche kann nach BET bestimmt werden:

35

Nach Brunauer, Emmett und Teller kann die Oberfläche eines Festkörpers aus der N_2 -Adsorptions-Isotherme, aufgenommen bei der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs, errechnet werden.

1

Durch Auswertung der Adsorptionskurve im relativen Druckbereich zwischen $p/p_0 \sim 0,05$ und $p/p_0 \sim 0,2$ erhält man das Volumen V_M , das nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller die für eine monomolekulare Belegung benötigte Stickstoffmenge darstellt.

5

Für den Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls werden $16,2 \text{ \AA}^2$ zugrunde gelegt. Daraus kann die den N_2 -Molekülen zugängliche Oberfläche der Probe berechnet werden. Einzelheiten s. z.B. Brunauer, Emmett und Teller: J.A.C.S. 60, (1938), 309. Die BET-Oberfläche wird in m^2/g angegeben.

10

Andererseits kann auch aus elektronenmikroskopischen Teilchengrößenbestimmungen die rein geometrische Oberfläche eines Russes errechnet werden. Abweichungen zwischen den durch Adsorption bestimmten und den aus der Teilchengrösse errechneten Oberflächenwerten sind durch die Porosität der Russe bedingt.

15

20

Für den Verbraucher gibt der Ölbedarf eine Orientierungshilfe bei der Auswahl verschiedener Russe für den Einsatz in Lacken und Farben. Der Ölbedarf wird von der Teilchengrösse aber auch von der Oberflächenchemie und von der "Struktur" eines Russes beeinflusst. (Unter Struktur versteht man den Grad der Verwachsung von Primärteilchen zu grösseren ketten- oder traubenförmigen Aggregaten).

25

30

Der Ölbedarf wird folgendermassen bestimmt: 0,5 g Russ werden sorgfältig mit Leinölfirnis (RAL 848 B) mit einem elastischen Stahlspatel auf einer Glasplatte angerieben, bis sich eine homogene, "stehende Paste" gebildet hat.

35

1

Dabei wird das Öl langsam aus einer 2-ml-Bürette zugegeben. Der Endpunkt der Ölzugabe wird daran erkannt, dass beim Abheben des Spatels aus der Paste

5 kegelförmige Spitzen gezogen werden können. Diese Spitzen fallen nicht sofort in sich zusammen, sondern erst durch eine Erschütterung (z.B. kleiner Schlag auf die Glasplatte).

10

Deshalb die Bezeichnung "stehende" Paste oder auch Fliesspunkt. Der Ölbedarf wird nach Umrechnung der verbrauchten ml Leinöl in Gramm in Gewichtsprozenten, bezogen auf Russ, angegeben. Die Genauigkeit der Messung liegt bei $\pm 20 \%$.

15

Die Werte für den Ölbedarf liegen im allgemeinen umso höher, je feinteiliger ein Russ ist. Wird ein Pulverruss verdichtet oder in ein Granulat überführt, so sinken die Werte für den Ölbedarf ab.

20

Unter dem pH-Wert eines Russes ist der pH-Wert einer wässrigen Suspension des Russes zu verstehen. Die Bestimmung erfolgt nach DIN 53 200.

25

Dazu wird 1 g Russ in einen 50-ml Erlenmeyerkolben eingewogen, 20 ml frisch destilliertes, möglichst CO_2 -freies Wasser zugegeben und mit einem Magnetrührer 2 Minuten kräftig gerührt. Anschliessend wird die Glaselektrode direkt in die Suspension eingetaucht und nach 1 Minute der pH-Wert am Messgerät abgelesen. Geperlte Russe sind vor der Einwaage zu pulvern.

30

35

Die anwendungstechnische Daten eines Russes werden bei der Herstellung eines Schwarzlackes (Reibgutzusammensetzung, Rheologie, Dispergierbarkeit) und nach der Herstellung eines Testlackfilmes ermittelt.

- 10 - 12

1

Massgebliche Grössen, die an einem Lackfilm gemessen werden können, sind Farbtiefe, Farbton, Oberflächenbeschaffenheit, Glanz. Zur Prüfung anwendungstechnischer Eigenschaften wird zunächst ein Russkonzentrat in Form eines Reibgutes hergestellt und zu zwei Testlacken weiterverarbeitet:

5

10 Herstellung eines Russkonzentrates A

In einer Laborkugelmühle mit 500 ml Inhalt mit einer Stahlkugelfüllung von 1200 g (Durchmesser: 12 mm) wird ein Russkonzentrat der nachfolgenden Zusammensetzung 60 Stunden lang dispergiert.

15

Zusammensetzung des Reibgutes:

114,0 g mittelfettes Soja-Alkydharz*
20 28,0 g Testbenzin (Siedebereich: 145 - 200 °)
17,1 g Russ
159,1 g Reibgut A

Konzentration der Bindemittellösung im Reibgut: 40 %
25 Konzentration des Russes bezogen auf Bindemittel: 30 %

Testlack B zur Prüfung des Dispergiergrades

30 Dazu wird das erhaltene Reibgut nach folgender Rezeptur aufgelackt:

42,6 Gew.-% Reibgut A
46,1 " " mittelfettes Soja-Alkydharz*
11,3 " " Testbenzin (Siedebereich: 145 - 200 °C)
35 100,0 " "
Konzentration der Bindemittellösung im Prüflack: 40 %
Konzentration des Russes berechnet auf Bindemittel: ca 12%

* = Alftalat AS 502, 50 % der Fa. Hoechst AG)

- 11 -

1

Einbrennlackfarbe C zur Prüfung coloristischer Daten und
der Oberflächenbeschaffenheit

5

	20,5	Gew.-%	Reibgut A
	39,2	"	" Soja-Alkydharz* mit 45 % Ölgehalt als 60 %ige Xylollösung
	24,0	"	" Melaminharz** (55 % in Butanol)
10	12,2	"	" Xylol
	2,5	"	" Äthylglykol
	1,6	"	" Butanol

100,0 Gew.-%

15

	Russkonzentration bezogen auf Bindemittel:	5 %
	Konzentration der Bindemittellösung:	45 %
	Verhältnis Alkyd-/Melaminharz:	70 : 30
	Einbrennbedingungen:	30 min bei 130 °C
20	Trockenfilmstärke:	ca. 35 µm

Folgende anwendungstechnische Prüfungen werden durchge-
führt:

25 Der Einfluss des zu testenden Russes auf das rheologische
Verhalten eines Bindemittelsystems kann an Hand des
Reibgutes A beurteilt werden, wobei niedrige Viskosi-
täten bedeuten, dass Konzentrate mit höherem Russgehalt
hergestellt werden können.

30 Die Prüfung des Dispergiergrades (Körnigkeit) erfolgt
mit dem Grindometer nach DIN 53 203 im Prüflack B.

35 * = Scadonal 120 x 60, Fa. Scado Archers-Daniels,
4470 Meppen
** = Maprenal MF 80, Fa. Hoechst AG

1

Farbtiefe und Farbton werden an Hand eines Lackfilmes
5 (Einbrennlack C) ermittelt. Dazu dient das 24-Filter-
Farbmessgerät RFC 3, der Fa. Zeiss, Oberkochen, das für
die Schwarzmessung speziell präpariert ist. (Vgl.
Degussa, Schriftenreihe Pigmente Nr. 65, Photometrische
Schwarzmessung v. 4.4.1977).

10

Die Messungen werden jeweils durch eine Glasscheibe
(70 x 70 x 1,05 mm) vorgenommen, die auf der Rückseite
mit dem Prüflack C beschichtet ist.

Messbedingungen: Lichtart D 65, 10 ° Beobachter.

15 Mit Hilfe der gemessenen Normfarbwerte X, Y, Z wird nach
der folgenden Gleichung der Schwarzgrad M, ein Mass für
die Farbtiefe, errechnet:

$$M = 104,4 - 100 \log Y$$

20 Dabei erhält man bei einem "dunkleren" Schwarz für den
Schwarzgrad M höhere Zahlenwerte.

Häufig besitzen die Russe einen Farbton, d.h. sie sind
z.B. blaustichig oder braunstichig. Ein blaustichiger
25 Russ führt bei visueller Beurteilung zu einer höheren
Farbtiefeneinstufung. In guter Übereinstimmung zum
visuellen Eindruck steht der farbabhängige Schwarzgrad
 M_F , der nach folgender Gleichung bestimmt wird:

$$30 \quad M_F = 100 [2 - \log (63,54 Y - 41,07X - 14,51Z)]$$

Die Gleichungen sind nach dem neuesten Entwurf zur
DIN-Norm Nr. 6174 festgelegt worden.

Als Mass für den Farbton von Schwarzlacken gilt die
Differenz

35

$$M_F - M = \Delta M ,$$

wobei höhere Werte für ΔM einen stärkeren Blauton
repräsentieren.

- 13 - 15

1

Weitere anwendungstechnische Daten werden ebenfalls am Lackfilm (Einbrennlack C) ermittelt:

5

Die Oberflächenbeschaffenheit wird im polarisierten Licht mit einem Auflichtmikroskop bei 100-facher Vergrößerung beurteilt.

- 10 Der Glanz wird mit dem Multi-Angle-Glossmeter nach Gardner unter einem Messwinkel von 20° bzw. mit dem Multiflex-Galvanometer nach Lange unter einem Winkel von 45° gemessen.

- 15 Es ist bekannt, zur Herstellung von sehr farbtiefen Schwarzlacken HC-Russe in geperlter Form mit der folgenden Eigenschaftskombination einzusetzen:

Russ (geperlt) Nr.	1	2	3
20 Klasse	HCC	HCC	HCF
	(Channelruss)	(Gasruss)	(Furnaceruss)
Mittl. Teilchen- durchmesser (nm)	14	13	13
Flüchtige Bestand- teile (%)	10	16	9,5
25 Spez. Oberfläche BET (m^2/g)	695	430	560
Nigrometerindex	65	63	64
<hr/>			
M-Wert	188	204	200
M _F -Wert	201	225	215
30 Blauton (ΔM)	13	21	15
Glanz 20° Gardner (%)	77	80	65

- 35 Für den Hersteller tiefschwarzer Lacke ist es vor allem wichtig, Russe einzusetzen, die eine hohe Farbtiefe (M-Wert) mit einen ausgeprägten Blauton (ΔM -Wert) verbinden. Diese Forderung konnte bisher nur von Russen aus dem HCC- bzw. HCF-Gebiet erfüllt werden. HC-Russe

- 14 -

030019/0169

-14- 16.

2846405

78 185 RS

1

haben wegen ihrer Feinteiligkeit gegenüber grobteiligen
Russen andererseits eine Reihe von Nachteilen bei der

5 Verarbeitung:

- Schwierige Dispergierbarkeit: Daraus resultieren
längere Verarbeitungszeiten. Andernfalls führen nicht
vollständig dispergierte Anteile zu gestörten Lack-
10 oberflächen, Glanzverlust und Schleierbildung.

- Höheren Ölbedarf : Dies bedeutet höheren Bindemittel-
bedarf und niedrigere Russkonzentration bei der Reibgut-
herstellung.

15

Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein Russ aus
dem MCC-Gebiet, d.h. ein wesentlich grobteiligerer Russ
anwendungstechnische Ergebnisse erbringt, die bisher dem
HC-Gebiet vorbehalten waren; dies zeigen beispielhaft
20 die an einem MCC-Russ mit 17 nm Teilchengrösse gemessenen
Daten:

	Russ (geperlt)Nr.	4
	Klasse	MCC (Gasruss)
25	Mittl. Teilchen- durchmesser (nm)	17
	Flüchtige Bestand- teile (%)	17
	Spez. Oberfläche BET (m ² /g)	370
30	Nigrometerindex:	70
<hr/>		
	M-Wert	197
	M _F -Wert	223
	Blauton (ΔM)	26
35	Glanz, 20° Gardner(%)	83
<hr/>		

-15-

030019/0169

1

Dieser überraschende Befund, dass der M- und M_F -Wert dieses Russes auf derselben Höhe wie bei HC-Russen liegt und die Werte für Glanz und Blauton sogar die Werte von HC-Russen übertreffen, wird noch verdeutlicht, wenn man mit einem bekannten Russ aus dem MCC-Gebiet vergleicht, der an der Grenze zum RCC-Gebiet steht:

10	Russ (geperlt) Nr.	5
	Klasse	MCC / Gasruss
	Mittl. Teilchen- durchmesser (nm)	20
	Flücht. Bestandteile (%)	15
	Spez. Oberfläche BET (m^2/g)	240
15	Nigrometerindex	75
<hr/>		
	M-Wert	177
	M_F -Wert	186
	Blauton (ΔM)	9
20	Glanz 20 ° Gardner (%)	83
<hr/>		

Besonders ausgeprägt ist beim Übergang von Russ Nr. 4 zu Russ Nr. 5 der Abfall des Blautons. Dieses Ergebnis kommt auch bei einer visuellen Abmusterung der Lackproben zum Ausdruck: Während dem erfindungsgemässen Russ(Nr. 4) praktisch der gleiche Rang wie dem sehr viel feinteiligeren HCC-Russ Nr. 2 zugebilligt wird, ergibt sich für den MCC-Russ Nr. 5 eine sehr viel niedrigere Einstufung. Auch die M-Werte weisen dies aus: Der M_F -Wert des erfindungsgemässen Russes liegt mit 223 über dem M_F -Wert der HC-Russe Nr. 1 u. 3, und knapp unterhalb dem M_F -Wert des HC-Russes Nr. 2, während die M-Werte von Russ Nr. 5 weit darunter liegen.

Offensichtlich wirkt sich der Blauanteil von Russ Nr. 4, der alle anderen Vergleichsrusse erheblich übertrifft, positiv auf die Beurteilung der Farbtiefe im Testlack aus.

- 16 -

1

Ein solches Ergebnis konnte nicht erwartet werden, da
 sich die Farbtiefenentwicklung nicht am Nigrometerindex
 5 ablesen lässt. Für den erfindungsgemässen Russ Nr. 4
 liegt der Nigrometerindex mit 70 auf dem der Teilchen-
 grössse von 17 nm entsprechenden Niveau (Tabelle 1).

Häufig wird anstelle eines geperlten Russes Pulverruss
 10 eingesetzt. Ein Vergleich des erfindungsgemässen Russes
 in Pulverform mit entsprechenden HC-Russen ergibt auch
 hier charakteristische Ergebnisse bei der coloristischen
 Prüfung von Einbrennlack C:

15	Russ (Pulverform) Nr.	2a	3a	4a	5a
			lt. Erfindg.		
	Klasse	HCC	HCF	MCC	MCC
	Mittl. Teilchen- durchmesser (nm)	13	13	17	20
20	Flüchtige Bestand- teile (%)	16	9,5	17	15
	Spez. Oberfläche BET (m ² /g)	430	560	370	240
	Nigrometerindex	63	64	70	75
25	M-Wert	202	191	190	173
	M _F -Wert	216	202	206	178
	Blauton (ΔM)	14	11	16	5
30	Glanz 20° Gardner %	80	48	81	83

Ein weiteres Charakteristikum des erfindungsgemässen
 Russes ist der im Vergleich zu bekannten HCC-Russen
 35 niedrigere Ölbedarf:

1

Russ	2/2a	4/4a (lt.Erfindg.)
Russklasse	HCC	MCC
5 Mittlerer Teilchen- durchmesser (nm)	13	17
Ölbedarf (von Pulver-- russ) g/100 g	670	480
Ölbedarf (von Perl- russ) ml/100 g	500	400

10

Um den neuen Russ zu erhalten, wird ein Grundruss mit der erforderlichen Teilchengrösse nach dem Gasrussverfahren, wie es in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 14, 4. Auflage, S. 640 ff beschrieben ist, erzeugt und dann einer oxydativen Nachbehandlung unterworfen:

15

20 Nach dem Gasrussverfahren wird ein Grundruss mit einem Nigrometerindex im Bereich von 68 bis 73 hergestellt. Dann liegt die mittlere Primärteilchengrösse bei 16 bis 18 nm. Weitere Daten, die solche Russen näher kennzeichnen, sind:

25

Spezifische Oberfläche nach BET:	185 - 240 m ² /g
Flüchtige Bestandteile:	4,5 - 7,5 %
Ölbedarf:	640 - 740 g/100 g
pH-Wert:	3 - 5

30

Dieser Russ wird in einer gegebenenfalls kontinuierlich arbeitenden Anlage mit Fliess- oder Festbett oxydativ nachbehandelt. Als Oxydationsmittel dient ein Gemisch aus NO₂ und Luft bzw. einem sauerstoffhaltigen Gas oder
35 ein flüssiges Oxydationsmittel, wie z.B. Salpetersäure.

1

Eine Maximaltemperatur von 300°C sollte nicht überschritten werden, weil sonst durch Abspaltung von CO und CO₂ eine Verminderung der flüchtigen Bestandteile in wesentlichem Umfange eintritt, was die Erreichung des gewünschten Oxydationsgrades erschwert. Der Oxydationsgrad, der sich aus dem Wert für die flüchtigen Bestandteile ergibt, wird durch Verweilzeit und Konzentrationsverhältnisse der Reaktionspartner bestimmt. Für den erfindungsgemässen Russ werden die Oxydationsbedingungen so gewählt, dass mindestens 15 % flüchtige Bestandteile erhalten werden. Ein höherer Gehalt an flüchtigen Bestandteilen als etwa 25 % ist zwar möglich, aber nicht erforderlich; er würde nur die Oxydationsdauer drastisch verlängern. Nach der Oxydation wird der Russ mit Heissluft bis maximal 280°C behandelt, um noch adsorbierte Stickoxide von der Russoberfläche zu entfernen.

20

Der erhaltene Russ wird nach bekannten Verfahren entweder nach Verdichtung und Entgasung als Pulverruss abgepackt oder in rotierenden Trommeln in ein Russgranulat überführt (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 14., 4. Auflage, S. 639, 640)

25

Als besonders geeignet hat sich eine Arbeitsweise erwiesen, bei der die Oxydation mit einem Gemisch von NO₂ und Luft im Fliessbett durchgeführt wird. In einem Vorbehälter wird der o.a. Grundruss zunächst mit Luft fluidisiert und gelangt dann in den Reaktor. Die mittlere Gasgeschwindigkeit im Fliessbett beträgt 1 bis 2 cm/sec. Die NO₂-Konzentration im gasförmigen Oxydationsmittel wird in Abhängigkeit von der Durchsatzmenge des Russes bemessen. Sie wird so eingestellt, dass der gewünschte Oxydationsgrad erhalten wird. Die bei einem vorgesehenen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 17 % zu

35

T

berücksichtigende Abhängigkeit zwischen Russdurchsatz und NO_2 -Konzentration zeigt folgende Tabelle

5

	Flüchtige Bestandteile (%)	Russ (kg/h)	NO_2 (Vol.-%)
10	17	18	7,5
	17	30	9,5
	17	37	11,0

15 Darüber oder darunterliegende Russdurchsätze erfordern ein entsprechendes Anpassen des NO_2 -Gehalts im Oxydationsgas zur Erzielung des gewünschten Oxydationsgrades.

20 Es hat sich gezeigt, dass für den NO_2 -Gehalt im NO_2 /Luftgemisch bei Herstellung von erfindungsgemäßen Russ mit 15 bis 25 % flüchtigen Bestandteilen eine Obergrenze von 14,0 Vol.-% und eine Untergrenze von 2,5 Vol.% nicht über- bzw. unterschritten werden darf. Dabei muss der Russdurchsatz bei der kontinuierlichen Betriebsweise so eingestellt werden, dass unter Zugrundelegung eines
25 Reaktortyps, bei dem zur Erzielung von 17 % flüchtigen Bestandteilen mittels 9,5 % NO_2 maximal 30 kg/h Russ durchgesetzt werden können, bei der Obergrenze des NO_2 -Gehalts 75 kg/h, entsprechend 250 % des Standards, und
30 bei der Untergrenze des NO_2 -Gehalts 7 kg/h, entsprechend ca. 25 % des Standards, durchgesetzt werden.

35 Durch die exotherme Reaktion stellt sich in Abhängigkeit von der Reaktantenkonzentration die Reaktionstemperatur ein; sie darf 300°C nicht überschreiten. Der oxydierte Russ wird anschliessend mit Heissluft bis maximal 280°C behandelt, um adsorbierte Stickoxide zu entfernen.

-20-

030019/0169

BAD ORIGINAL

22

1

Wesentlich für die Verfahrensführung bei der Oxydation, unabhängig von einer speziellen Technologie, wie Trocken- oder Nassoxydation, ist demgemäss, die Verweilzeit des Russes in der Oxydationszone und das Angebot an Oxydationsmittel bei Temperaturen bis 300°C so zu bemessen, dass der gewünschte Oxydationsgrad erhalten wird. Es folgt die Heissluftbehandlung bis maximal 280°C. Die im Grundruss vorgegebene Primärteilchengrösse bleibt im wesentlichen unverändert erhalten.

10

Durch die vorgestellten Prozessbedingungen wird zusätzlich erreicht, dass näher kennzeichnende, aber sekundäre Stoffdaten der erfindungsgemässen Russes wie spezifische Oberfläche, Ölbedarf, pH-Wert und Nigrometerindex in folgenden, für die vorgesehenen Anwendungen günstigen Bereichen liegen:

15

20	Spezifische Oberfläche (BET)	300 - 420 m ² /g
	Ölbedarf (als Pulverruss)	430 - 560 g/100 g
	Ölbedarf (als Perlruss)	370 - 450 g/100 g
	pH-Wert	2 - 5
	Nigrometerindex	68 - 72
25	Maximalgehalt an flüchtigen Bestandteilen	25 %

30

Die Erfindung betrifft demgemäss einen oxydativ nachbehandelten Gasruss aus dem MCC-Gebiet, der gekennzeichnet ist durch Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 16 bis 18 nm und einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von mindestens 15 %, welcher als sekundäre Kenndaten noch

35

- 21 -
13

- 1 eine spez. Oberfläche (BET) von 300 - 420 m²/g
 einen Ölbedarf (als Pulverruss) von 430 - 560 g / 100 g
 einen Ölbedarf (als Perlruss) von 370 - 450 g / 100 g
 5 einen pH-Wert von 2 - 5
 einen Nigrometerindex von 68 - 72 und
 einen Maximalgehalt an flüchtigen Bestandteilen von 25 %

aufweist.

- 10 Eine vorzugsweise Ausführungsform der Erfindung betrifft einen Russ mit einem mittleren Primärteilchendurchmesser von 17 nm und einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 17 % als primär wichtige Kennzeichnungsgrößen
 15 sowie mit den oben angegebenen sekundären Kenngrößen.

- Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet die Verwendung der erfindungsgemässen Russe als Pigmente
 20 in farbtiefen Schwarzlacken.

- Für einen Russ entsprechend der vorliegenden Erfindung ergeben sich gegenüber den HC-Russen eine Reihe von Vorteilen, die sowohl auf wirtschaftlichem Gebiet als
 25 auch auf der Qualitätsseite liegen:

1. Ein grobteiliger Russ (MCC) lässt sich mit höherer stündlicher Leistung und besserer Ausbeute als ein feinteiliger (HCC) herstellen. (Werte für HCC-Russ
 30 gleich 100 gesetzt) :

	HCC-Russ	MCC-Russ
Teilchendurchmesser (nm)	13	17
Ausbeute	100	167
35 stündl. Leistung	100	200

1

2. Das Viskositätsverhalten des erfindungsgemässen Russes ist wesentlich günstiger als das eines HCC-Russes. Eine Paste mit 18 % Russ in einer 37,5 %igen Soja-Alkydharzlösung in Testbenzin, ergab für den Russ lt. Erfindung eine sichtbar geringere Viskosität. Gemessen wurde mit einem Rotationsviskosimeter RV 11 (Fa. Haake, Berlin) bei 20 °C und 433 sec⁻¹.

10

	HCC-Russ	MCC-Russ lt. Erfindung
Teilchengrösse (nm)	13	17:
Flüchtige Bestandteile (%)	15	16
15 Viskosität (mPas)	ca. 900	ca. 300

3. Das günstige Viskositätsverhalten des erfindungsgemässen Russes erlaubt bei gleichem Dispergieraufwand höhere Russkonzentrationen und führt damit zu einer besseren Wirtschaftlichkeit.

20

4. Die Oberflächenbeschaffenheit des Lackfilms mit dem erfindungsgemässen Russ wird besser beurteilt im Vergleich zu Lackfilmoberflächen, die mit feinteiligen HCF-Russen gefüllt sind.

25

5. Die Glanzentwicklung ist bei Lacken mit dem erfindungsgemässen Russ besser als bei HCC und HCF-Russen.

30

6. In den geprüften Bindemittelsystemen wird keinerlei Flokkulation beobachtet.

- 35 7. Die grosse Oberflächenaktivität feinteiliger Russe kann z.B. im Nitrocellulosesystem zum vorzeitigen Gelieren führen. Dieser störende Effekt wird mit dem erfindungsgemässen Russ nicht beobachtet.

1

Die folgenden Beispiele sollen die Herstellung des Erfindungsgegenstandes näher erläutern:

5

Nach dem an sich bekannten Gasrussverfahren wurden die Grundrusse I, II und III hergestellt, um sie unmittelbar nach der Herstellung zu oxydieren. Diese Grundrusse haben folgende Eigenschaften:

10

Russ	I	II	III
15 mittlere Primärteilchengrösse (nm)	16	17	18
Spez. Oberfläche nach BET(m ² /g)	240	215	185
Nigrometerindex	68	71	73
Ölbedarf (g/100 g)	740	680	640
20 Flüchtige Bestandteile (%)	6,1	5,8	6,2
pH-Wert	3,0	4,0	4,5

Beispiel 1:

25

Der Grundruss II wurde, wie weiter oben beschrieben, oxydativ nachbehandelt, und zwar mit einem Gemisch aus 9,5 Vol.-% NO₂ und Luft. Es wurden 30 kg/h Russ durchgesetzt. Die mittlere Reaktionstemperatur lag bei 225 °C.

30 Es wurde der Pulverruss Nr. 4a erhalten mit folgenden Daten:

	<u>Russ 4 a</u>
35 Mittlere Primärteilchengrösse (nm)	17
Flüchtige Bestandteile (%)	17

2846405

- 24 - 26.

78 185 RS

1

	Spezifische Oberfläche n. BET (m^2/g)	370
	Nigrometerindex	70
5	Ölbedarf (g/100g)	480
	pH-Wert	2,5

Die Prüfung in Testlack C ergab:

10	M-Wert	190
	M_F -Wert	206
	Blauton (ΔM)	16
	Glanz 20° Gardner (%)	81

15

Beispiel 2:

Entsprechend wurde der gleiche Grundruss II oxydativ mit einem Gemisch aus 10 Vol-% NO_2 und Luft nachbehandelt. Es wurden 52 kg/h Russ durchgesetzt. Die mittlere Reaktionstemperatur lag bei 230 °C. Es wurde der Pulverruss Nr. 6 erhalten mit

		<u>Russ 6</u>
	Mittlere. Teichengrösse (nm)	17
	Flüchtige Bestandteile (%)	14

25	Spezifische Oberfläche BET (m^2/g)	340
	Nigrometerindex	71
	Ölbedarf (g/100g)	500
	pH-Wert	3,2

30 Die Prüfung im Testlack C ergab:

	M-Wert	179
	M_F -Wert	189
	Blauton ΔM	10
35	Glanz 20° Gardner (%)	81

1

Der grössere Mengendurchsatz führt zu einem niedrigeren
Oxydationsgrad, so dass bei der anwendungstechnischen
Prüfung die Farbtiefenwerte des Russes Nr.4 a und damit
5 das Niveau der HC-Russe nicht mehr erreicht wurden.

Beispiel 3:

Der Grundruss III wurde oxydativ nachbehandelt mit einem
10 Gemisch aus 10 Vol-% NO_2 und Luft. Es wurden 32 kg/h
Russ durchgesetzt. Die mittlere Reaktionstemperatur lag
bei 240°C . Es wurde der Pulverruss 7 erhalten mit

	Russ 7
Mittlere Teilchengrösse (nm)	18
15 Flüchtige Bestandteile (%)	18

Spezifische Oberfläche BET (m^2/g)	360
20 Nigrometerindex	71
Ölbedarf (g /100 g)	450
pH-Wert	2,3

Die Prüfung in Testlack C ergab:

25 M-Wert	186
M_F -Wert	202
Blauton ΔM	15
Glanz 20° Gardner (%)	82

30

Beispiel 4:

Der Grundruss I wurde oxydativ nachbehandelt mit einem
Gemisch aus 10 Vol-% NO_2 und Luft. Es wurden 32 kg/h
Russ durchgesetzt. Die mittlere Reaktionstemperatur
35 lag bei 240°C . Es wurde der Pulverruss Nr. 8 erhalten
mit

- 28.

78 185 RS

1

	<u>Russ 8</u>
Mittlere Teilchengrösse (nm)	16
Flüchtige Bestandteile (%)	15

5

Spezifische Oberfläche BET (m ² /g)	395
Nigrometerindex	68
Ölbedarf (g./100 g)	530
pH-Wert	2,8

10

Die Prüfung in Testlack C ergab:

M-Wert	192
M _F -Wert	210
Blauton ΔM	18
Glanz 20° Gardner (%)	82

15

Beispiel 5:

20

Der Grundruss II wird oxydativ mit einem Gemisch aus 7,5 Vol.-% NO₂ und Luft nachbehandelt. Es werden 18 kg/h Russ durchgesetzt. Die mittlere Reaktionstemperatur lag bei 215°C. Es wurde der Pulverruss Nr. 9 erhalten.

25

	<u>Russ 9</u>
Mittlere Teilchengrösse (nm)	17
Flüchtige Bestandteile (%)	17

Spezifische Oberfläche (m ² /g)	350
Nigrometerindex	70
Ölbedarf (g./100g)	460
pH-Wert	2,5

30

35

- 27 -
29

Die Prüfung in Testlack C ergab:

5	M-Wert	188
	M _F -Wert	205
	Blauton Δ M	17
	Glanz 20° Gardner (%)	83

10

Trotz der gegenüber Beispiel 1 geänderten Herstellbedingungen zeigt der Russ Nr. 9 aufgrund der mittleren Teilchengrösse von 17 nm und aufgrund des Gehalts an flüchtigen Bestandteil von 17 % die bereits bei Beispiel

15

Nr. 1 festgestellten hohen Werte für Farbtiefe, Blauton und Glanz.

Die unerwarteten anwendungstechnischen Ergebnisse im oben beschriebenen Testlacksystem fanden in anderen Bindemittelsystemen eine Bestätigung:

20

Lacksystem D

Die Untersuchung wurde in einem selbstvernetzenden, wärmehärtbaren Acrylatharz durchgeführt. Zunächst wurde in einer 500 ml-Laborkugelmühle mit 1.200 g 12 mm-Stahlkugeln in 40 Stunden jeweils ca. 150 g Reibgut folgender Zusammensetzung hergestellt

25

(Angaben in g):

30

Russ geperlt Klasse	Russ 3 HCF	Russ 4 MCC(1t.Erfindg.)
Russgehalt	10	12
Selbstvernetzendes, wärme- härtbares Acrylatharz in 50 % Butanol/Xylol	97	96
35 Xylol	18	18
Äthylglykolacetat	18	18
n-Butanol	5	5

2846405

78 185 RS

- 28 -
30

1

Russ 3

Russ 4

	Konzentration der Binde- mittel-Lösung (%)	35,1	35,2
5	Russkonzentration bezogen auf Bindemittel (%)	20,6	25,0

Das Reibgut wurde dann folgendermassen aufgelackt
(in Gew.-%):

10

	Russ Nr. 3 HCF	Russ Nr. 4 MCC(1t.Erfindg.)
Reibgut	14,8	12,5
Selbstvernetzendes, wärme- härtbares Acrylatharz in 50 % Butanol/Xylol	40,3	41,9
15 Xylol	19,8	20,2
Äthylglykolacetat	19,8	20,2
Butylglykolacetat	3,3	3,2
Siliconöl (1 % in Xylol)	2,0	2,0

20

100,0 100,0

	Russkonzentration bez. auf Bindemittel (%)	4	4
25	Bindemittelkonzentration in der Lackfarbe: (%)	25	25

Die Einbrennbedingungen waren: 30 min bei 180 °C.

30 Zur Messung der coloristischen Daten wurde die Lackober-
fläche direkt herangezogen. Es wurde gefunden:

	3 HCF	4 MCC(1t.Erfindg.)
Lackfilm mit Russ Nr. aus Klasse	13	17
Teilchengrösse (nm)		
M-Wert	179	171
35 M _F -Wert	190	184
Blauton (ΔM)	11	13
Glanz 20° Gardner (%)	70	79
Grindometerwert (Reibgut) /um:	22	13

-29-

030019/0169

1 Da in Vergleich zu Russ Nr. 3 der erfindungsgemässe
 Russ Nr. 4 einen niedrigeren Grindometerwert besitzt,
 zeigt der daraus hergestellte Lackfilm eine wesentlich
 5 glattere Oberfläche (vgl. Abb. 1 und 2) und damit einen
 höheren Glanz. Aus diesem Grund und wegen des höheren
 Blautons wird der Lackfilm mit Russ Nr. 4 visuell
 als farbtiefer gegenüber dem mit Russ Nr. 3 eingestuft.

10 Lacksystem E

Als Bindemittel fand hier Nitrocellulose Verwendung.
 In einem 350 ml Laborkneteter (Knetzeit: 50 min) wurden
 Konzentrate folgender Zusammensetzung hergestellt
 15 (Angaben in g):

	Russmenge	20
	Nitrocellulosechips (mit 20 % Dibuthylphthalat)	72
20	Dibutylphthalat	17
	Bariumoctoat (50 % in Xylol)	6
	Äthanol/Butylacetat (3:1)	14

25 Jeweils 20 g des Konzentrates wurden in 80 g Butyl-
 acetat gelöst und ein 200 μ m Nassfilm auf Glas aufge-
 zogen und mit Ausnahme des Glanzes durch Glas gemessen:

	Russ Nr.	3	4
	Klasse	HCF	MCC(1t.Erfind.)
30	Teilchengrösse	13	17
	M-Wert	246	238
	M _F -Wert	259	258
	Blauton (ΔM):	13	20
35	Glanz 45° Lange (%)	21	64

2846405

- 30/-32-

78 185 RS

1

In diesem System erreicht der farbabhängige Schwarzgrad
M_F des erfindungsgemässen Russes den Wert des fein-
5 teiligeren Vergleichsrusses; Blau-ton und Glanz der
Filmoberfläche übertreffen den Vergleichsruss bei
weitem.

10

15

20

25

30

35

030019/0169

Mikroskopische Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit im
 Testlacksystem D (selbstvernetzendes, wärmehärtbares Acrylatharz)

2846405



Abb. 1: Russ 4 (1t. Erfindung)

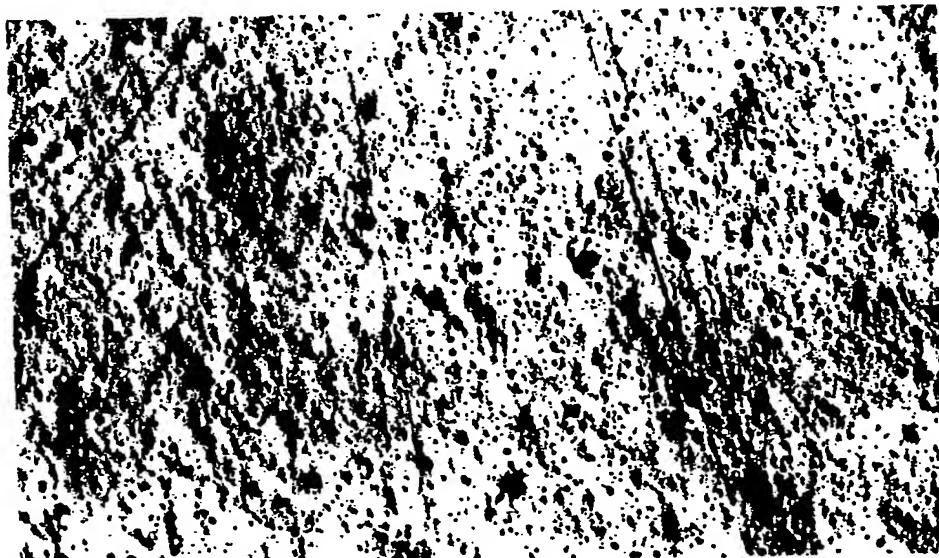


Abb. 2: Russ 3 HCF-Vergleichsruss

030019/0169

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.